

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. August 2001 (30.08.2001)

PCT

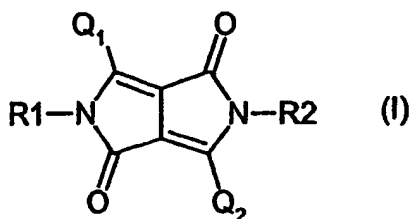
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/62759 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 487/04, C09B 57/00, A61K 7/13 (74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00784
- (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Januar 2001 (25.01.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 09 070.2 25. Februar 2000 (25.02.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ZA.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PASQUIER, Cécile [CH/CH]; Route du Centre 52, CH-1723 Marly (CH). WYSS, Patrick [CH/CH]; Au Clos-du Four B, CH-1721 Cormérod (CH). BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 10D, CH-3182 Überstorf (CH).
- Veröffentlicht:
- mit internationalem Recherchenbericht
 - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATIONIC PYRROLO-PYRROL-DERIVATIVES, METHOD FOR PRODUCING THEM AND COLORANTS FOR KERATIN FIBRES, CONTAINING THESE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: KATIONISCHE PYRROLO-PYRROL-DERIVATE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DIESE VERBINDUNGEN ENTHALTENDE FÄRBEMITTEL FÜR KERATINFASERN



(57) Abstract: The invention relates to cationic diketopyrrolo-pyrroles of general formula (I), wherein Q₁ and Q₂, independently of each other, mean an optionally substituted aromatic isocyclic or heterocyclic radical with 5 to 14 atoms in the ring, the heterocyclic radical containing at least one oxygen, nitrogen or sulphur atom, and the radicals R1 and R2, independently of each other, mean hydrogen or a group Y-B⁺A⁻, on the condition that at least one of the radicals R1 and R2 is not equal to hydrogen; B⁺ is equal to an aromatic, aliphatic, alicyclic, aromatic heterocyclic or non-aromatic heterocyclic, quaternary ammonium group or quaternary phosphonium group; Y is equal to an optionally substituted, straight-chained

or branched C₁- to C₆-alkylene group and A⁻ is equal to an anion. The invention also relates to a method for producing said derivatives and to products for colouring keratin fibres, containing said compounds of formula (I).

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kationische Diketopyrrolo-pyrrole der allgemeinen Formel (I), worin unabhängig voneinander Q₁ und Q₂ einen gegebenenfalls substituierten aromatischen isozyklischen oder heterozyklischen Rest mit 5 bis 14 Atomen im Ring, wobei der heterozyklische Rest mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom enthält, bedeuten und die Reste R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe Y-B⁺A⁻ bedeuten, unter der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R1 und R2 nicht gleich Wasserstoff ist; B⁺ gleich einer aromatischen, aliphatischen, alizyklischen, aromatischen heterozyklischen oder nichtaromatischen heterozyklischen, quaternären Ammoniumgruppe oder quaternären Phosphoniumgruppe ist; Y gleich einer gegebenenfalls substituierten, geradkettigen oder verzweigten C₁- bis C₆-Alkylengruppe ist und A⁻ gleich einem Anion ist; ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verbindungen der Formel (I) enthaltende Mittel zum Färben von Keratinfasern.

WO 01/62759 A1



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

B e s c h r e i b u n g

Kationische Pyrrolo-pyrrol-Derivate, Verfahren zu deren Herstellung und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel für Keratinfasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue kationische Pyrrolo-pyrrol-Derivate, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie diese Derivate enthaltende Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare.

Für die farbverändernde Behandlung keratinhaltiger Fasern, zum Beispiel menschlicher Haare, Wolle oder Pelzen, werden in der Regel zwei Färbefahrverfahren angewendet. Im ersten Verfahren wird die Färbung mit sogenannten oxidativen oder permanenten Färbemitteln unter Verwendung einer Mischung aus verschiedenen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen und eines Oxidationsmittels erzeugt. Bei Bedarf können zur Abrundung des Färbeergebnisses oder zur Erzeugung von besonderen Farbeffekten sogenannte direktziehende (nicht-oxidative) Farbstoffe zugesetzt werden. Das zweite Verfahren bedient sich ausschliesslich direktziehender Farbstoffe, die in einer geeigneten Trägermasse auf die Fasern aufgebracht werden. Dieses Verfahren ist einfach anzuwenden, ausgesprochen mild und zeichnet sich durch eine geringe Schädigung der Keratinfaser aus. An die hierbei verwendeten direktziehenden Farbstoffe werden eine Vielzahl von Anforderungen gestellt. So müssen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die Erzielung von Färbungen in der gewünschten Intensität ermöglichen, was unter anderem auch eine ausreichende Wasserlöslichkeit voraussetzt. Außerdem wird für die erzielten Färbungen eine gute Lichtechtheit,

Säureechtheit und Reibechtheit gefordert.

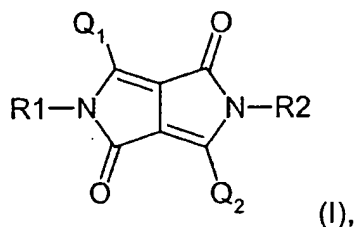
Für ein direktziehendes (nicht-oxidatives) Färbemittel für Keratinfasern wird in der Regel eine Kombination von verschiedenen nicht-oxidativen Farbstoffen benötigt. Da die Auswahl an in Färbemitteln für Keratinfasern einsetzbaren roten und blauen Farbstoffen beschränkt ist, besteht weiterhin ein Bedarf an derartigen Farbstoffen.

Wasserlösliche Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole, welche mindestens eine wasserlöslich-machende anionische Gruppe enthalten, sind aus der DE-OS 40 11 927 bekannt. Diese Verbindungen sollen einheitliche, brillante Färbungen von stickstoffhaltigen und cellulosischen Fasern mit guten Echtheitseigenschaften ermöglichen, wobei derartige Verbindungen wegen ihres schlechteren Aufziehverhaltens auf Keratinfasern in der Regel nur in Verbindung mit Carriern befriedigende Färbungen ergeben. Weiterhin ist es aus der EP-OS 0 953 343 bekannt, wasserunlösliche Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole als färbende Pigmente in kosmetischen Mitteln, wie zum Beispiel Schminkpräparaten, einzusetzen. Ebenfalls sind aus der DE-OS 44 35 211 kationische Diketopyrrole bekannt, welche als elektrochrome Materialien in Anzeige-Systemen Verwendung finden sollen.

Es wurde nunmehr gefunden, dass durch die Einführung einer kationischen Gruppe hervorragend wasserlösliche Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole erhalten werden, welche die vorgenannten Anforderungen weitestgehend erfüllen und ohne den Zusatz von Carriern intensive Färbungen mit guter Waschstabilität, Lichtstabilität und Schweißstabilität ermöglichen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher kationische Diketo-

pyrrolopyrrole der allgemeinen Formel (I)



worin unabhängig voneinander Q_1 und Q_2 einen gegebenenfalls substituierten aromatischen isozyklischen oder heterozyklischen Rest mit 5 bis 14 Atomen im Ring, wobei der heterozyklische Rest mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom enthält, vorzugsweise einen aromatischen monozyklischen bis trizyklischen Rest, insbesondere einen aromatischen monozyklischen oder bizyklischen Rest mit 6 bis 10 Atomen, bedeuten und die Reste R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe $Y-B^+ A^-$ bedeuten, unter der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R1 und R2 nicht gleich Wasserstoff ist; B^+ gleich einer aromatischen, aliphatischen, alizyklischen, aromatischen heterozyklischen oder nicht-aromatischen heterozyklischen, quaternären Ammoniumgruppe oder quaternären Phosphoniumgruppe ist; Y gleich einer gegebenenfalls substituierten, geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_6 -Alkylengruppe ist und A^- gleich einem Anion ist.

In der allgemeinen Formel (I) steht B^+ vorzugsweise für
 (i) eine aromatische, heterozyklische quaternäre Ammoniumverbindung, insbesondere eine quaternäre Verbindung des N-Methylimidazols, N-Allylimidazols, 2-Ethylimidazols oder 1,2-Dimethylimidazols oder eine quaternäre Verbindung des Pyridins, 4-Dimethylaminopyridins, Pyrimidins, Pyrazols, N-Methyl-pyrazols oder Chinolins; oder

- (ii) eine nicht-aromatische heterozyklische quaternäre Ammoniumverbindung, insbesondere eine quaternäre Verbindung des Diazabicyclo[2,2,2]octans, N-Methyl-morpholins, N-Ethylmorpholins, 1-Methylpiperidins oder Urotropins; oder
- (iii) eine quaternäre Alkylammoniumverbindung, Arylammoniumverbindung oder Arylalkylammoniumverbindung der Formel $\text{NR}^5\text{R}^6\text{R}^7$, wobei R^5, R^6 und R^7 unabhängig voneinander einen Benzylrest, einen Phenylrest, oder einen C_1 - bis C_6 - Alkylrest, insbesondere einen Methylrest, einen Ethylrest, einen Propylrest, einen Isopropylrest oder einen Butylrest, bedeuten, wobei die vorgenannten Alkylreste unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Hydroxygruppen oder Aminogruppen substituiert sein können; oder
- (iv) eine quaternäre Phosphoniumverbindung, insbesondere eine Trialkylphosphoniumverbindung oder Triarylphosphoniumverbindung.
Besonders bevorzugt steht B^+ hierbei für eine N-Methylimidazoliumverbindung, eine 4-Dimethylaminopyridiniumverbindung, eine Triethylammoniumverbindung oder eine Trimethylammoniumverbindung.

In der allgemeinen Formel (I) stellt Y vorzugsweise eine $-\text{CH}_2$ -Gruppe, eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Gruppe, eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Gruppe, eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Gruppe oder einen mit einer oder mehreren Alkylgruppen, Hydroxygruppen, Aminogruppen, Acylgruppen oder quaternären Ammoniumgruppen substituierten, geradkettigen oder verzweigten C_2 - bis C_6 - Alkylrest, insbesondere einen substituierten $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Rest, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Rest oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Rest, beispielsweise einen $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$ -Rest, dar, wobei die $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Gruppe besonders bevorzugt ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen Q_1 und Q_2 unabhängig voneinander die folgende Bedeutung haben:

Phenyl, Biphenyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, $C_6H_4R_3$ oder $C_6H_3R_3R_4$, mit R_3 und R_4 unabhängig voneinander gleich F, Cl, Br, J, CN, NO_2 , CF_3 , C_1 -bis C_4 -Alkyl, C_1 -bis C_4 -Alkoxy, Aryloxy, C_1 -bis C_4 -Thioalkyl oder $NR'R''$, wobei R' und R'' unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C_1 -bis C_4 -Alkylgruppe sind, oder R' und R'' gemeinsam mit dem N-Atom einen aromatischen oder aliphatischen Ring mit 4 bis 6 Atomen bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefel-Atom enthält.

Unter den vorgenannten Verbindungen der Formel (I) sind solche ganz besonders bevorzugt, bei denen Q_1 und Q_2 unabhängig voneinander gleich Phenyl, Biphenyl, $C_6H_4R_3$ oder $C_6H_3R_3R_4$ sind, mit R_3 und R_4 unabhängig voneinander gleich F, Cl, Br, CN, C_1 -bis C_4 -Alkyl, C_1 -bis C_4 -Alkoxy, C_1 -bis C_4 -Thioalkyl oder $NR'R''$, wobei R' und R'' unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C_1 -bis C_4 -Alkylgruppe sind, oder R' und R'' gemeinsam mit dem N-Atom einen aromatischen oder aliphatischen Ring mit 4 bis 6 Atomen bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefel-Atom enthält.

In der allgemeinen Formel (I) steht A^- vorzugsweise für ein Chlorid-Anion, Bromid-Anion oder Iodid-Anion. Es ist jedoch auch möglich, anstelle eines Halogenid-Anions andere Anionen, welche sowohl einwertig als auch mehrwertig sein können, wie zum Beispiel ein Sulfat-Anion, Phosphat-Anion, Hydrogenphosphat-Anion, Carbonat-Anion, Hydrogencarbonat-Anion, Oxalat-Anion, Formiat-Anion, Acetat-Anion, Zitrat-Anion, Tartrat-Anion, Malonat-Anion oder Pyruvat-Anion, einzusetzen, wobei die Zahl der

Anionen im Falle von mehrwertigen Anionen durch die Wertigkeit des verwendeten Anions geteilt werden muß. Besonders bevorzugt sind das Bromid-Anion und das Chlorid-Anion.

Als geeignete kationische Diketopyrrolopyrrole der allgemeinen Formel (I) können beispielsweise genannt werden: 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-

bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-

dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-

3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-

Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]propyl]-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]propyl]-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-

dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]propyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-

dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-

imidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-

[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methyl-imidazolium)ethyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methyl-imidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methyl-imidazolium)-propyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methyl-imidazolium)propyl]]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)-butyl]]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid;

2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid;

2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethyl-ammonium-propyl)-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid;

2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethyl-ammonium-butyl)-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid;

2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid;

2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]-propyl]-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid;

2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid;

2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid;

2,5-Bis[2-[4-(Dimethyl-amino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid;

2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid;

2,5-Bis(3-Trimethyl-ammonium-propyl)-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid;

2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid;

2,5-Bis(4-Trimethyl-ammonium-butyl)-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-

propyl)-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid;
2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo-
[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]-
butyl]-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid;
2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]-propyl]-3,6-bis(3-methoxy-
phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-
(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-
c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-
3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid;
2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-
pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)-
pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-methoxy-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-
dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-
phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethyl-
ammonium-propyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-
dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-
phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethyl-
ammonium-butyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-
dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-
phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethyl-
ammonium-ethyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-
dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]-butyl]-3,6-bis(3,4-
dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-
(Dimethylamino)-pyridinium]-propyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-
pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)-
pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-
dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-3,6-bis(3,4-
dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-

[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid.

Unter den vorgenannten Verbindungen der Formel (I) sind die folgenden Verbindungen bevorzugt: 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-

dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-chlor-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-

methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(biphenyl)-

pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]ethyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]propyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethyl-ammonium-butyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethyl-ammonium-ethyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-dimethylamino-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-

dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)-butyl]]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)-ethyl]]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-*tert*-butyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)-butyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)-ethyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-chloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-

(Methylimidazolium)propyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-methyl-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)-butyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methyl-imidazolium)propyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)-butyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)-ethyl]]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methyl-imidazolium)propyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-

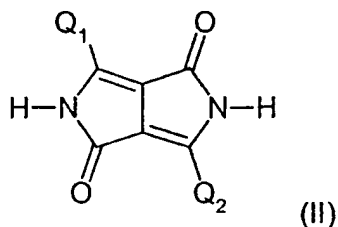
[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)ethyl]]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[N-(Methyl-imidazolium)propyl]]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)-ethyl]]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[N-(Methyl-imidazolium)butyl]]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[N-(Methylimidazolium)-propyl]]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[N-(Methylimidazolium)-ethyl]]-3,6-bis(biphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethyl-ammonium-propyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethyl-ammonium-butyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethyl-ammonium-ethyl)-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]-butyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]-propyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethyl-amino)-pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-

dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid;
2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3,4-dichloro-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(4-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-

pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis(4-Trimethyl-ammonium-butyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(3-Trimethylammonium-propyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis(2-Trimethylammonium-ethyl)-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]-propyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)-pyridinium]butyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[3-[4-(Dimethylamino)pyridinium]propyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[2-[4-(Dimethylamino)pyridinium]ethyl]-3,6-bis(3-cyano-phenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dichlorid.

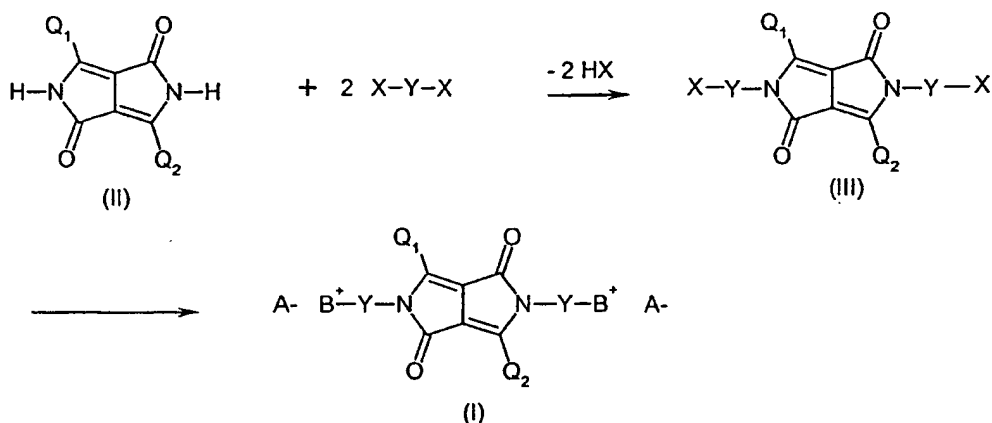
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid, 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid, 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid, 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid, 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid und 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffderivate der Formel (I) sind auf einfache Weise durch Einführung einer kationischen Gruppe in die Diketopyrrolopyrrole der Formel (II) herstellbar, wobei die Reste Q_1 und Q_2 die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben.



Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der kationischen Pyrrolo-pyrrol-Derivate der Formel (I) gemäß Schema 1, bei dem zunächst die NH-Gruppe in der Verbindung der Formel (II) mit einem Alkyldihalogenid umgesetzt wird und anschließend das erhaltene Halogenderivat mit einem geeigneten tertiären Amin oder einer geeigneten tertiären phosphororganischen Verbindung („tertiäres Phosphin“) umgesetzt wird.

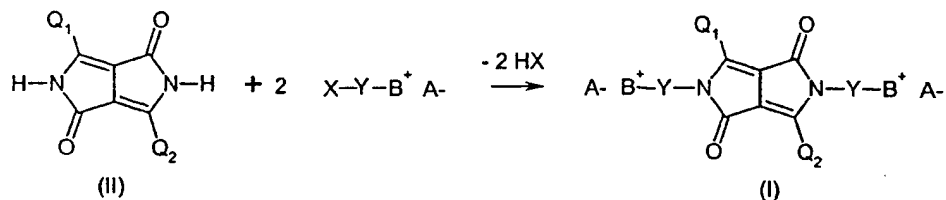
Schema 1:



Die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt ausgehend von käuflichen oder leicht herstellbaren Verbindungen der Formel (II) durch Umsetzung der Verbindung der Formel (II) mit dem entsprechenden Alkyldihalogenid in Anwesenheit einer Base, wie zum Beispiel Natriumhydrid, in einem aprotischen polaren Lösungsmittel wie zum Beispiel Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Dimethylsulfoxid, wobei die NH-Gruppe halogeniert wird. Anschliessend wird die erhaltene Verbindung der Formel (III) mit einem tertiären Amin oder einem tertiären Phospin zum kationischen Pyrrolo-pyrrol-Derivat der Formel (I) umgesetzt. Die Umsetzung der Verbindung der Formel (III) mit dem tertiären Amin oder dem tertiären Phospin erfolgt vorzugsweise in einem Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, Toluol, Dioxan, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Acetonitril oder Dimethylsulfoxid. Das Herstellungsverfahren gemäss Schema 1 kann hierbei sowohl einstufig (das heisst ohne Isolierung der Verbindung der Formel (III)) als auch zweistufig (das heisst mit Isolierung der Verbindung der Formel (III)) erfolgen.

Ebenfalls ist es möglich, die kationischen Pyrrolo-pyrrol-Derivate der Formel (I) durch ein einstufiges Verfahren gemäss Schema 2 herzustellen, bei dem in den Verbindungen der Formel (II) die NH-Gruppe mit einer vorgebildeten kationischen Kette, wie zum Beispiel Brombutan-4-trimethylammoniumbromid, umgesetzt wird. Das Verfahren gemäss Schema 1 ist jedoch bevorzugt.

Schema 2:



Die in Schema 1 und Schema 2 verwendeten Restgruppen z, Q₁, Q₂, Y, A⁻ und B⁺ haben die gleiche Bedeutung wie in Formel (I), während A für eine dem Anion A⁻ entsprechende ungeladene Gruppe und B für ein entsprechendes tertiäres Amin oder Phosphin steht und X einem Halogenatom, vorzugsweise einem Chloratom oder Bromatom, entspricht.

Sofern das Alkyldihalogenid (Verfahren gemäss Schema 1) beziehungsweise die vorgebildete kationische Kette (Verfahren gemäss Schema 2) in einem molaren Unterschuss eingesetzt wird, können durch diese Verfahren auch die Verbindungen der Formel (I) mit R₁ oder R₂ gleich Wasserstoff hergestellt werden.

Als Verbindungen der Formel (II) können beispielsweise die folgenden Verbindungen eingesetzt werden:

- 2,5-dihydro-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis[1,1'-(biphenyl)-4-yl]-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis(4-chlorophenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis(3-chlorophenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis(4-methylphenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis(3-methylphenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis(4-tert-butylphenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
- 3,6-bis(4-cyanophenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;

3,6-bis(3-cyanophenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
3,6-bis(3,4-dichlorophenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion;
3,6-bis(4-methoxyphenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion und
3,6-bis(3-methoxyphenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion.

Die neuen kationischen Pyrrolo-pyrrol-Derivate der Formel (I) besitzen eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit und ermöglichen eine gleichmässige Färbung von Keratinfasern mit einer guten Stabilität gegen Licht, Schweiß und Shampooen. Die erfindungsgemässen Derivate der Formel (I) ermöglichen eine intensive, brillante Färbung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren, aber auch von Wolle oder Pelzen, unter schonenden und hautverträglichen Bedingungen, wobei die erhaltene Färbung bei besonderer Anregung, beispielsweise durch UV-Licht oder Sonnenlicht, fluoreszieren kann.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es mindestens ein kationisches Pyrrolo-pyrrol-Derivat der allgemeinen Formel (I) enthält.

Die kationischen Pyrrolo-pyrrol-Derivate der Formel (I) sind in dem erfindungsgemässen Färbemittel vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 8 Gewichtsprozent, enthalten.

Das erfindungsgemässe Färbemittel kann neben den Farbstoffen der Formel (I) zusätzlich noch weitere bekannte direktfärbende Farbstoffe aus der Gruppe bestehend aus Pflanzenfarbstoffen, Nitrofarbstoffen, Azofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen und Triphenylmethanfarbstoffen,

alleine oder im Gemisch miteinander, enthalten, wie zum Beispiel Henna, Indigo, Kamillenblüten, Curcuma-Wurzeln, Rhabarber, Faulbaumrinde, Olivenblätter, kanadische Blutwurzel, Gelbwurzel, Gelbholz, Rotholz, Rot-sandelholz, Blauholz, Krappwurzel, Schwarzer Holunder oder Schwarze Apfelbeere, 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol; 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1); 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2); 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)-amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12); 4-[Di(2-hydroxyethyl)-amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11); 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10); 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxy-ethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9); 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2); 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6); 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5-dimethyl-amino-benzoesäure (HC Blue No. 13); 1-(2-Aminoethylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol; 4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-2-nitro-1-phenylamino-benzol; 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1); 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7); 2-Amino-4,6-dinitro-phenol; 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3); 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)-amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10); 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxy-propyl)amino] - 2-nitrobenzol (HC Red No. 11); 1-Amino-4-[di(2-hydroxy-ethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13); 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14); 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]-2-nitrobenzol; 1-Amino-4-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol; 4-Amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-yl)amino)-benzol; 4-Amino-3-

nitrophenol; 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol; 1-[(2-Aminoethyl)-amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2); 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxy-ethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3); 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol; 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure; 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure; 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol; 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol; 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol; 2,5-Diamino-6-nitropyridin; 6-Amino-3-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitropyridin; 3-Amino-6-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitropyridin; 3-Amino-6-(ethylamino)-2-nitropyridin; 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-6-(methylamino)-2-nitropyridin; 3-Amino-6-(methylamino)-2-nitropyridin; 6-(Ethylamino)-3-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitropyridin; 1,2,3,4-Tetra-hydro-6-nitrochinoxalin; 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-1-methylbenzol; 1-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2); 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4); 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5); 4-[(2,3-Dihydroxy-propyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6); 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol; 2-Amino-3-nitro-phenol; 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol; 1-Amino-4-[(2-aminoethyl)amino]-5-methyl-2-nitrobenzol; 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No.9); 1-[(2-Ureidoethyl)-amino]-4-nitrobenzol; 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)-amino]-5-nitro-benzol (HC Yellow No. 10); 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11); 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12); 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13); 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14); 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15); 1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon; 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-

anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3); 2-[(2-Aminoethyl)-amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5); 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon; 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8); 1-[(3-Aminopropyl)-amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8); 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11); 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7); 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon (CI61100, Disperse Violet No. 1); 1-Amino-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon (CI61105, Disperse Violet No. 4); 9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (CI 51175; Basic Blue No. 6); Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI 42595; Basic Blue No. 7); Di-(4-(dimethylamino)phenyl)-(4-(methyl-phenylamino)naphthalin-1-yl)carbenium-chlorid (CI42563; Basic Blue No. 8); 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI 52015; Basic Blue No. 9); Di[4-(dimethylamino)phenyl]-[4-(phenylamino)naphthyl]-carbenium-chlorid (CI 44045; Basic Blue No. 26); 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (CI 11154; Basic Blue No. 41); 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)-amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI 56059; Basic Blue No. 99); Bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-(methylamino)phenyl]-carbenium-chlorid (CI 42535; Basic Violet No. 1); Tri(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42520; Basic Violet No. 2); Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI 42555; Basic Violet No. 3); 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzo-pyranium-9-yl]-benzoesäure-chlorid (CI 45170; Basic Violet No. 10); Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI 42510; Basic Violet No. 14); 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methyl-benzol (CI 21010; Basic Brown No. 4); 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid

(CI 12250; Basic Brown No. 16); 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17); 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethyl-ammonio)-2-naphthol-chlorid (CI 12251; Basic Brown No. 17); 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI 50240; Basic Red No. 2); 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)-phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI 11055; Basic Red No. 22); 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI 12245; Basic Red No. 76); 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI 48055; Basic Yellow No. 11); 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI 12719; Basic Yellow No. 57); Bis[4-(diethylamino)-phenyl]-phenylcarbenium-hydrogensulfat(1:1) (CI 42040; Basic Green No. 1); Di(4-(dimethylamino)phenyl)-phenylmethanol (CI 42000; Basic Green No. 4); Di(4-(dimethylamino)phenyl)iminomethan-hydrochlorid (CI 41000; Basic Yellow No. 2); 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow No. 7) oder 2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)-pyridin.

Die vorstehend genannten direktziehenden Farbstoffe können in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 4 Gewichtsprozent enthalten sein, wobei der Gesamtgehalt an Farbstoffen in dem erfindungsgemässen Färbemittel vorzugsweise etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, beträgt.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann weiterhin alle für derartige Zubereitungen bekannten und üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfümöle, Komplexbildner, Wachse, Konservierungsstoffe, Verdicker, Alginat, Guar

Gum, haarpflegende Substanzen, wie zum Beispiel kationische Polymere oder Lanolinderivate, oder anionische, nichtionische, amphotere oder kationische oberflächenaktive Substanzen enthalten. Vorzugsweise werden amphotere oder nicht-ionische oberflächenaktive Substanzen, beispielsweise Betaintenside, Propionate und Glycinate, wie zum Beispiel Cocoamphoglycinate oder Cocoamphodiglycinate, ethoxylierte Tenside mit 1 bis 1000 Ethylenoxid-Einheiten, vorzugsweise mit 1 bis 300 Ethylenoxid-Einheiten, wie zum Beispiel Glyceridalkoxylate, beispielsweise mit 25 Ethylenoxid-Einheiten ethoxyliertes Rizinusöl, Polyglykolamide, ethoxylierte Alkohole und ethoxylierte Fettalkohole (Fettalkoholalkoxylate) und ethoxylierte Fettsäurezuckerester, insbesondere ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, eingesetzt. Die vorgenannten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die oberflächenaktiven Substanzen in einer Konzentration von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, und die Pflegestoffe in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann neben Wasser auch organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel aliphatische oder aromatische Alkohole, wie zum Beispiel Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, 1-Methoxypropan-2-ol, 1-Ethoxy-propan-2-ol, Diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmono-ethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethyl-ether, Benzylalkohol, Benzyloxyethanol, Phenylethylalkohol, Phenoxyethanol, Zimtalkohol und Glykolether, insbesondere Ethanol, enthalten, wobei der Wassergehalt in der Regel etwa 25 bis 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise 30 bis 85 Gewichtsprozent, beträgt, während der Gehalt an dem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch bei etwa 5 bis 30 Gewichtsprozent liegt.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann, insbesondere wenn es ein Haarfärbemittel ist, in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung, einer Creme, eines Gels, einer Emulsion oder eines Aerosolschaumes vorliegen, wobei das Haarfärbemittel sowohl in Form eines Einkomponentenpräparates als auch in Form eines Mehrkomponentenpräparates, beispielsweise in Form eines Zweikomponentenpräparates, bei dem das Farbstoffderivat der Formel (I) getrennt von den übrigen Bestandteilen abgepackt wird und die Herstellung des gebrauchsfertigen Haarfärbemittels erst unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der beiden Komponenten erfolgt, konfektioniert sein kann.

Das erfindungsgemäße Färbemittel weist einen pH-Wert von etwa 2 bis 10, vorzugsweise etwa 5 bis 10, und insbesondere einem neutralen bis basischen pH Wert von etwa 7 bis 10, auf. Zur Einstellung des erfindungsgemässen pH-Wertes sind sowohl organische als auch anorganische Säuren oder Basen geeignet.

Als geeignete Säuren sind insbesondere die folgenden Säuren zu nennen: α -Hydroxycarbonsäuren, wie zum Beispiel Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure; Ascorbinsäure; Gluconsäurelacton; Essigsäure; Salzsäure oder Phosphorsäure, sowie Mischungen dieser Säuren.

Als geeignete Basen sind insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumphosphat, Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Dinatriumhydrogenphosphat, Alkanolamine, beispielsweise Monoethanolamin oder Triethanolamin, Ammoniak, Aminomethylpropanol und Natriumhydroxid zu nennen.

Die Anwendung des erfindungsgemässen Färbemittels erfolgt in der Regel indem man eine für die Haarfärbung ausreichende Menge, je nach Haarlänge etwa 30 bis 120 Gramm, des Haarfärbemittels auf das Haar aufträgt, das Haarfärbemittel bei etwa 15 bis 45 Grad Celsius etwa 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten, einwirken läßt, das Haar anschliessend gründlich mit Wasser ausspült, gegebenenfalls mit einem Shampoo wäscht und abschliessend trocknet.

Das vorstehend beschriebene Färbemittel kann weiterhin für kosmetische Mittel übliche natürliche oder synthetische Polymere beziehungsweise modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs enthalten, wodurch gleichzeitig mit der Färbung eine Festigung der Haare erreicht wird. Solche Mittel werden im allgemeinen als Tönungsfestiger oder Farbfestiger bezeichnet.

Von den für diesen Zweck in der Kosmetik bekannten synthetischen Polymeren seien beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder Polyacrylverbindungen wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure, basische Polymerisate von Estern der Polyacrylsäure, Polymethylacrylsäure und Aminoalkoholen beispielsweise deren Salze oder Quaternisierungsprodukte, Polyacrylnitril, Polyvinylacetate sowie Copolymerisate aus derartigen Verbindungen, wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat, erwähnt; während als natürliche Polymere oder modifizierte natürliche Polymere beispielsweise Chitosan (entacetyliertes Chitin) oder Chitosanderivate, eingesetzt werden können.

Die vorgenannten Polymere können in dem erfindungsgemässen Mittel in der für solche Mittel üblichen Mengen, insbesondere in einer Menge von

etwa 1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten. Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Tönungsfestigers oder Farbfestigers beträgt vorzugsweise etwa 6 bis 9.

Die Anwendung des Haarfärbemittels mit zusätzlicher Festigung erfolgt in bekannter und üblicher Weise durch Befeuchten des Haares mit dem Festiger, Festlegen (Einlegen) des Haares zur Frisur und anschließende Trocknung.

Das erfindungsgemäße Färbemittel ermöglicht eine hervorragende, gleichmäßige, intensive und äußerst dauerhafte Färbung von Keratinfasern (beispielsweise menschlichen Haaren, Wolle oder Pelzen) ohne nennenswerte Anfärbung der Haut beziehungsweise Kopfhaut, die fünf oder mehr Haarwäschen ohne ein merkliches Verblassen der Haarfarbe überdauert.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne diesen hierauf zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1: Darstellung von 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid

Stufe 1: Darstellung von 2,5-Bis(4-Bromobutyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion

5 g 2,5-Dihydro-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (17,3 mmol) (Formel (II) mit $Q_1=Q_2= \text{Phenyl}$), werden in 55 ml N-Methylpyrrolidon suspendiert und unter Rühren auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 1,73 g (43,2 mmol) Natriumhydrid (60%ige Suspension in Öl) hinzugefügt und anschliessend die Mischung zunächst langsam dann kräftig gerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung 1,5 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und erneut auf 0°C abgekühlt. Die Reaktionsmischung wird mit einer Spatelspitze Kaliumjodid versetzt und sodann tropfenweise mit 29,88 g (138 mmol) Dibrombutan in 80 ml N-Methylpyrrolidon versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschliessend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und sodann auf Eis gegossen.

Das ausfallende orangefarbene Produkt wird filtriert, mit Hexan und mit Wasser gewaschen und anschliessend getrocknet.

Ausbeute: 7,48 g (77% der Theorie), rotes Pulver

¹H-NMR (DMSO/300 MHz): 7,82 (d, J=7Hz, 4H arom.), 7,58 (m, 6H arom.), 3,73 (t, J=7,1 Hz, 4H, CH₂-N), 3,40 (t, J=6,5 Hz, 4H, CH₂-Br), 1,65 (m, 4H, CH₂), 1,54 (m, 4H, CH₂).

Stufe 2: Darstellung von 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid

2 g (3,6 mmol) 2,5-Bis(4-Bromobutyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion aus Stufe 1 werden in 55 ml Toluol/Ethanol (10:1) gelöst und mit 8,5 ml (36 mmol) einer 33%igen ethanolischen Trimethylamin-Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung wird etwa 5 Stunden bei 65°C erhitzt und sodann abgekühlt. Das ausfallende Produkt wird filtriert, mit Toluol und Essigsäure-Ethylester gewaschen und abschliessend getrocknet

Ausbeute: 2,17g (89% der Theorie), rotes Pulver

¹H-NMR (DMSO/300 MHz): 7,83 (m, 4H arom.), 7,59 (m, 6H arom.), 3,73 (m, 4H, CH₂-N), 3,21 (m, 4H, CH₂-N⁺), 3,0 (s, 18H, CH₃), 1,58 (m, 4H, CH₂), 1,46 (m, 4H, CH₂).

MS (ESI):258 (M²⁺/2).

Das so erhaltene Rohprodukt kann ohne weitere Reinigung direkt in dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel eingesetzt werden.

Beispiel 2: Darstellung von 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid

Stufe 1: Darstellung von 2,5-Bis(4-bromobutyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion

5 g 3,6-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (13,4 mmol) (Formel (II) mit Q1=Q2=C₆H₄-N(CH₃)₂), werden in 150 ml N-Methylpyrrolidon suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 1,46 g (33,5 mmol) Natriumhydrid (60%ige Suspension in

Oel) hinzugegeben und die Mischung anschliessend zuerst langsam dann kräftig gerührt. Nach anderthalbstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung erneut auf 0°C abgekühlt und mit einer Spatelspitze Kaliumjodid versetzt. Sodann werden unter Rühren 23,1 g (106,8 mmol) Dibrombutan tropfenweise hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Anschliessend wird die Reaktionsmischung auf Wasser gegossen und das erhaltene Gemisch 2 Stunden lang auf 80°C erwärmt. Das ausfallende violette Produkt wird abfiltriert, mit Hexan und Ethanol gewaschen und dann getrocknet.

Ausbeute: 5,9 g (69 % der Theorie), violettes Pulver

¹H-NMR (DMSO/300 MHz): 7,83 (d, J=9,0 Hz, 4H arom.), 6,82 (d, J=9,0 Hz, 4H arom.), 3,81 (m, 4H, CH₂-N), 3,47 (m, 4H, CH₂-Br), 3,03 (s, 12H, CH₃-N), 1,72 (m, 4H, CH₂), 1,65 (m, 4H, CH₂).

Stufe 2: Darstellung von 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid
4 g (6,2 mmol) 5-Bis(4-bromobutyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)-phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion aus Stufe 1 werden in 100 ml Toluol gelöst und mit 14,8 ml (62 mmol) einer 33%igen ethanolischen Trimethylamin-Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung wird 5,5 Stunden lang bei 65°C gerührt und sodann abgekühlt. Das ausfallende Produkt wird abfiltriert, mit Toluol, Ethanol und Aceton gewaschen und abschliessend getrocknet.

Ausbeute: 4,5 g (95 % der Theorie), violettes Pulver

¹H-NMR (DMSO/300 MHz): 7,82 (d, J=8,9 Hz, 4H arom.), 6,82 (d, J=8,9 Hz, 4H arom.), 3,80 (m, 4H, CH₂-N), 3,30 (m, 4H, CH₂-N⁺), 3,04 (s, 12H, CH₃-N), 3,0 (s, 18H, CH₃-N⁺), 1,65 (m, 4H, CH₂), 1,54 (m, 4H, CH₂).

MS (ESI): 301 ($M^{2+}/2$).

Das so erhaltene Rohprodukt kann ohne weitere Reinigung direkt in dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel eingesetzt werden.

Beispiel 3: Darstellung von 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]-butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid

1 g (1,8 mmol) 2,5-Bis(4-Bromobutyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion aus Stufe 1 von Beispiel 1 werden in 30 ml Toluol gelöst und mit 2,2 g (18 mmol) 4-(Dimethylamino)-Pyridin versetzt. Die Reaktionsmischung wird 7,5 Stunden lang bei 55°C gerührt und sodann abgekühlt. Das ausfallende Produkt wird abfiltriert, mit Toluol und Ethanol gewaschen und abschliessend getrocknet.

Ausbeute: 0,76 g (53 % der Theorie), oranges Pulver.

^1H -NMR (DMSO/300 MHz): 8,21 (d, $J=7,3$ Hz, 4H Pyridinium), 7,79 (m, 4H arom.), 7,59 (m, 6H arom.), 6,98 (d, $J=7,3$ Hz, 4H Pyridinium), 4,09 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}^+$), 3,75 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3,20 (s, 12H, N-CH_3), 1,65 (m, 4H, CH_2), 1,35 (m, 4H, CH_2).

MS (ESI): 321 ($M^{2+}/2$).

Das so erhaltene Rohprodukt kann ohne weitere Reinigung direkt in dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel eingesetzt werden.

Beispiel 4: Darstellung von 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid

1 g (1.8 mmol) 2,5-Bis(4-Bromobutyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion aus Stufe 1 von Beispiel 1 werden in 33 ml Toluol/Ethanol (10:1) gelöst und mit 1,47 g (18 mmol) N-Methylimidazol versetzt. Die Reaktionsmischung wird 3 Tage lang bei 110°C gerührt und sodann abgekühlt. Das ausfallende Produkt wird abfiltriert, mit Toluol und Ethanol gewaschen und abschliessend getrocknet.

Ausbeute: 1,2 g (93 % der Theorie), oranges Pulver.

¹H-NMR (DMSO/300 MHz): 9,05 (s, 2H, H(2) Imidazolium), 7,82 (m, 4H arom.), 7,69 (m, 4H, H(4) und H(5) Imidazolium), 7,62 (m, 6H arom.), 4,10 (t, 4H, CH₂-N⁺), 3,82 (s, 6H, N-CH₃), 3,75 (t, 4H, CH₂-N), 1,68 (m, 4H, CH₂), 1,40 (m, 4H, CH₂).

MS (ESI): 281 (M²⁺/2).

Das so erhaltene Rohprodukt kann ohne weitere Reinigung direkt in dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel eingesetzt werden.

Beispiele 5 bis 8: Haarfärbemittel

Färbelösung:

2,5 mmol	Farbstoff der Formel (I)
5,0 g	Ethanol
2,0 g	Decylpolyglucose
0,2 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird durch Zugabe von Ammoniak auf einen pH-Wert von 7 bis 10 eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar aufgetragen wird.

Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, nochmals mit Wasser ausgespült und getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Beispiel Nr./Farbstoff der Formel (I)	Färbung	L*a*b*-Farbmeßwerte	Fluoreszenz bei Anregung $\lambda=366$ nm
5 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid	gelb-orange	L= 71,08 a= 20,26 b= 89,58	fluoreszierendes Gelb
6 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid	violett	L= 24,88 a= 32,85 b= - 10,53	fluoreszierendes Rot
7 2,5-Bis[4-[4-Dimethylamino]-pyridinium]butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid	gelb-orange	L= 76,05 a= 15,95 b= 97,02	fluoreszierendes Gelb
8 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)-butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion-dibromid	gelb-orange	L= 76,58 a= 15,80 b= 95,34	fluoreszierendes Gelb

Beispiele 9 bis 16: Haarfärbemittel**Färbelösung:**

X mmol	Farbstoff der Formel (I) (Menge gemäss Tabelle 2)
Y mmol	direktfärbende Farbstoffe (Art und Menge gemäss Tabelle 2)
5,0 g	Ethanol
2,0 g	Decylpolyglucose
0,2 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird durch Zugabe von Ammoniak auf einen pH-Wert von 7 bis 10 eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar aufgetragen wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, nochmals mit Wasser ausgespült und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Beispiel Nr./Farbstoff der Formel (I)	Färbung	L*a*b*- Farbmeß- werte
9 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)- 3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion- dibromid (1,25 mmol) und 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethyl- ammonium)phenyl)azo]-pyrazol-5-on- chlorid (Basic Yellow No. 57) (1,25 mmol)	Leuchtendes Goldgelb	L= 69,80 a= 16,71 b= 82,65
10 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)- 3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion- dibromid (1,25 mmol) und 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7- (trimethylammonium)-naphthalin-chlorid (Basic Red No. 76) (1,25 mmol)	Leuchtendes Orange	L= 47,75 a= 48,66 b= 48,18
11 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)- 3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion- dibromid (1,25 mmol) und 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethyl- ammonium)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 16) (1,25 mmol)	Leuchtendes Mahagoni	L= 23,10 a= 19,84 b= 10,61
12 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)- 3,6-bis[4-(dimethylamino)-phenyl]- pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid	Leuchtendes Kirschrot	L= 30,01 a= 35,74 b= 8,97

(1,25 mmol) und 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (Basic Red No. 76) (1,25 mmol)		
13 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)-phenyl]-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid (1,25 mmol) und 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonium)phenyl)-amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (Basic Blue No. 99) (1,25 mmol)	Leuchtendes Blau	L= 21,81 a= 8,65 b= -12,82
14 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)-phenyl]-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid (1,25 mmol) und 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonium)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 16) (1,25 mmol)	Leuchtendes Braunrot	L= 20,06 a= 17,53 b= 6,47
15 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4c]-pyrrol-1,4-dion-dibromid (0,41 mmol) und 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonium)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (Basic Yellow No. 57) (0,41 mmol); 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-	Leuchtendes Mahagoni	L= 25,18 a= 13,52 b= 11,23

<p>(trimethylammonium)-naphthalin-chlorid (Basic Red No. 76) (0,41 mmol); 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethyl- ammonium)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 16) (0,41mmol); 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7- (trimethylammonium)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17) (0,41mmol); 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3- (trimethylammonium)phenyl)-amino]-1(4H)- naphthalinon-chlorid (Basic Blue No. 99) (0,41mmol)</p>		
<p>16 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)- 3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion- dibromid (0,41 mmol) und 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethyl- ammonium)phenyl)azo]-pyrazol-5-on- chlorid (Basic Yellow No. 57) (0,41 mmol); 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7- (trimethylammonium)-naphthalin-chlorid (Basic Red No. 76) (0,41 mmol); 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethyl- ammonium)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 16) (0,41mmol); 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7- (trimethylammonium)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17) (0,41mmol);</p>	<p>Leuchtendes Braunrot</p>	<p>L= 23,39 a= 12,93 b= 8,98</p>

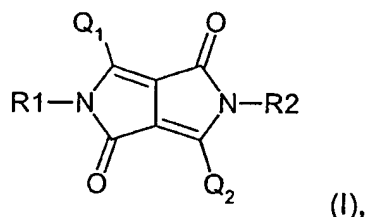
8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonium)phenyl)-amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (Basic Blue No. 99) (0,41mmol)		
---	--	--

Die in den vorliegenden Beispielen ermittelten L*a*b*-Farbmeßwerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt. Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Alle in der vorliegenden Anmeldung genannten Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozente dar.

Patentansprüche

1. Kationisches Diketopyrrolopyrrol der allgemeinen Formel (I)



worin unabhängig voneinander Q_1 und Q_2 einen gegebenenfalls substituierten aromatischen isozyklischen oder heterozyklischen Rest mit 5 bis 14 Atomen im Ring, wobei der heterozyklische Rest mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom enthält, bedeuten und die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Gruppe $Y-B^+A^-$ bedeuten, unter der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R_1 und R_2 nicht gleich Wasserstoff ist; B^+ gleich einer aromatischen, aliphatischen, alizyklischen, aromatischen heterozyklischen oder nicht-aromatischen heterozyklischen, quaternären Ammoniumgruppe oder quaternären Phosphoniumgruppe ist; Y gleich einer gegebenenfalls substituierten, geradkettigen oder verzweigten C_1 - bis C_6 -Alkylengruppe ist und A^- gleich einem Anion ist.

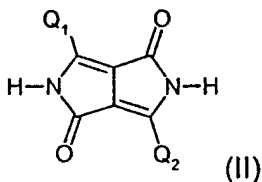
2. Diketopyrrolopyrrol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) B^+ für (i) eine aromatische, heterozyklische quaternäre Ammoniumverbindung; (ii) eine nicht-aromatische heterozyklische quaternäre Ammoniumverbindung; (iii) eine quaternäre Alkylammoniumverbindung, Arylammoniumverbindung oder Arylalkylammoniumverbindung der Formel $NR^5R^6R^7$, wobei R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander einen Benzylrest, einen Phenylrest, oder einen C_1 - bis C_6 - Alkylrest

bedeuten, wobei die vorgenannten Alkylreste unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Hydroxygruppen oder Aminogruppen substituiert sein können; oder (iv) eine quaternäre Phosphoniumverbindung stehen.

3. Diketopyrrolopyrrol nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) Y eine $-\text{CH}_2$ -Gruppe, eine $-\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Gruppe, eine $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -Gruppe, eine $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -Gruppe oder einen mit einer oder mehreren Alkylgruppen, Hydroxygruppen, Aminogruppen, Acylgruppen oder quaternären Ammoniumgruppen substituierten, geradkettigen oder verzweigten C_2 - bis C_6 - Alkylrest darstellt.

4. Diketopyrrolopyrrol nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) das Anion A^- ausgewählt ist aus Iodid, Chlorid, Bromid, Sulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Oxalat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Formiat, Acetat, Zitrat, Tartrat, Malonat und Pyruvat.

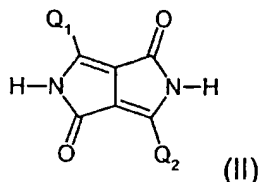
5. Verfahren zur Herstellung der Diketopyrrolopyrrole der Formel (I) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 bei dem eine Verbindung der Formel (II) mit dem entsprechenden Alkyldihalogenid in Anwesenheit einer Base in einem aprotischen polaren Lösungsmittel umgesetzt wird und anschliessend das erhaltene Halogenid mit einem tertiären Amin oder einem tertiären Phospin umgesetzt wird.



6. Verfahren zur Herstellung der Diketopyrrolopyrrole der Formel (I) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 bei dem eine Verbindung der

51

Formel (II)



mit einer vorgebildeten kationischen Kette $X-Y-B^+ A^-$ umgesetzt wird.

7. Mittel zum Färben von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Diketopyrrolopyrrol der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 enthält.
8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Diketopyrrolopyrrol der Formel (I) ausgewählt ist aus 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid, 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid, 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid, 2,5-Bis(4-Trimethylammonium-butyl)-3,6-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid, 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid; 2,5-Bis[4-[4-(Dimethylamino)pyridinium]butyl]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid; 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dibromid und 2,5-Bis[4-[N-(Methylimidazolium)butyl]]-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion-dichlorid.
9. Mittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Diketopyrrolopyrrol der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthalten ist.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich noch mindestens einen weiteren direktfärbende Farbstoff aus der Gruppe bestehend aus Pflanzenfarbstoffen, Nitrofarbstoffen, Azofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen und Triphenylmethanfarbstoffen enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.
12. Verwendung eines Diketopyrrolopyrrols der Formel (I) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 als nicht-oxidativer Farbstoff in Färbemitteln für Keratinfasern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D487/04 C09B57/00 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D C09B A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 40 11 927 A (CIBA-GEIGY) 18 October 1990 (1990-10-18) cited in the application claims; examples ----	1-12
A	EP 0 953 343 A (L'OREAL) 3 November 1999 (1999-11-03) cited in the application claims; examples ----	1-12
A	US 5 169 953 A (MIZUGUCHI ET. AL.) 8 December 1992 (1992-12-08) column 2, line 1 -column 4, line 20; claims; examples ----	1-12
A	DE 40 37 556 A (CIBA-GEIGY) 29 May 1991 (1991-05-29) claims; examples -----	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June 2001

Date of mailing of the international search report

26/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Helps, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00784

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4011927 A	18-10-1990	NONE	
EP 953343 A	03-11-1999	FR 2776512 A BR 9900408 A CN 1231167 A JP 11322576 A US 6042842 A	01-10-1999 02-05-2000 13-10-1999 24-11-1999 28-03-2000
US 5169953 A	08-12-1992	CA 2047392 A DE 59102720 D EP 0467846 A JP 4234392 A US 5298063 A	21-01-1992 06-10-1994 22-01-1992 24-08-1992 29-03-1994
DE 4037556 A	29-05-1991	FR 2655051 A GB 2238550 A,B IT 1243398 B JP 2931087 B JP 3181569 A	31-05-1991 05-06-1991 10-06-1994 09-08-1999 07-08-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00784

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D487/04 C09B57/00 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D C09B A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 40 11 927 A (CIBA-GEIGY) 18. Oktober 1990 (1990-10-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1-12
A	EP 0 953 343 A (L'OREAL) 3. November 1999 (1999-11-03) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1-12
A	US 5 169 953 A (MIZUGUCHI ET. AL.) 8. Dezember 1992 (1992-12-08) Spalte 2, Zeile 1 - Spalte 4, Zeile 20; Ansprüche; Beispiele	1-12
A	DE 40 37 556 A (CIBA-GEIGY) 29. Mai 1991 (1991-05-29) Ansprüche; Beispiele	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Juni 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Helps, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00784

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4011927	A	18-10-1990	KEINE		
EP 953343	A	03-11-1999	FR	2776512 A	01-10-1999
			BR	9900408 A	02-05-2000
			CN	1231167 A	13-10-1999
			JP	11322576 A	24-11-1999
			US	6042842 A	28-03-2000
US 5169953	A	08-12-1992	CA	2047392 A	21-01-1992
			DE	59102720 D	06-10-1994
			EP	0467846 A	22-01-1992
			JP	4234392 A	24-08-1992
			US	5298063 A	29-03-1994
DE 4037556	A	29-05-1991	FR	2655051 A	31-05-1991
			GB	2238550 A, B	05-06-1991
			IT	1243398 B	10-06-1994
			JP	2931087 B	09-08-1999
			JP	3181569 A	07-08-1991